Ueber den Einfluss fluoreszierender Substanzen auf die Spaltung von Glukosen in alkalischer Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

gesamten Medizin,

verfasst und einer

hohen medizinischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Götz.

MÜNCHEN, 1907.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Ueber den Einfluss fluoreszierender Substanzen auf die Spaltung von Glukosen in alkalischer Lösung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

gesamten Medizin,

verfasst und einer

hohen medizinischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD. MED. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Heinrich Götz.

MÜNCHEN, 1907.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität München.

Referent:
Herr Professor Dr. v. Tappeiner.

Die Tatsache, daß die Hexosen in alkalischer Lösung eine Zersetzung erleiden, ist schon seit langem bekannt. Doch erst im letzten Dezennium begann man, dem Vorgang selbst und den dabei entstehenden Produkten eine größere Aufmerksamkeit zu schenken. Man wußte bis dahin nur, daß beim Abbau dieser Zuckerarten Milchsäure und verschiedene Saccharine neben teils ganz unbekannten, teils zweifelhaften Körpern wie Glucin-, Melassin-, Saccharinsäure etc. entstanden. Zu dem schon bekannten Metasaccharin fügten Kiliani und Sauda,[1]) die zur Alkalisierung ihrer Zuckerlösung Calciumhydrat benützten, das Parasaccharin. Schade[2]) suchte dann zehn Jahre später in einer eingehenden Untersuchung über die Zuckerspaltung in alkalischer Lösung, wobei er statt des Calciumhydrates Natronlauge benützte, zu zeigen, daß der Abbau des Zuckers viel weiter geht, so daß schließlich als Endprodukte Ameisensäure und

[1]) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 1896.
[2]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1906 Nr. 16.

Acetaldehyd auftreten; erstere ist unter Zuhilfenahme von Radiummohr als Katalysator leicht in Kohlensäure und Alkohol überzuführen. Man hätte es also nach diesem Autor hier mit einem Vorgange zu tun, welcher der alkoholischen Gärung ziemlich gleichlaufend wäre. Bei einer Nachprüfung der Schade-schen Arbeit konnten Buchner und Meisenheimer[3]) deren Ergebnisse nicht bestätigen. Sie finden als Endprodukte Ameisensäure, dann geringe Mengen Milchsäure, Glykolsäure, Erythronsäure (Trioxybuttersäure) und Hexonsäure. Im Gegensatz zu Schade folgern sie aus diesem Resultate, daß die Spaltung des Zuckers in alkalischer Lösung ein Oxydationsvorgang sei und mit der alkoholischen Gärung nicht in Parallele gestellt werden könne. Ueber einen Befund finden sie sich im Einklang mit Schade, nämlich daß bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder bei kräftiger Durchlüftung der alkalischen Zuckerlösung die sonst auftretende Braunfärbung nicht entstehe. Schade will dieses Phänomen als Ausdruck eines besonders einfachen, gärungsartigen Zuckerzerfalls aufgefaßt wissen; Buchner und Meisenheimer schreiben die Braunfärbung der Bildung leicht oxydierbarer Aldehyde (nicht aber des Acetaldehyds, wie Schade meint) zu, deren Entstehen durch die oben erwähnten Manipulationen verhindert wird.

[3]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch. 1906, Nr. 16.

Diese außerordentlich leichte Oxydierbarkeit der Dextrose in alkalischer Lösung hat schon früher Jodlbauer und v. Tappeiner[4]) zu einer Prüfung veranlaßt, ob das Licht, von dem bekannt ist, daß es eine Reihe von Oxydationsprozessen befördert, nicht auch diese Zersetzung beschleunigt und ob nicht etwa die Lichtwirkung durch Zusatz fluoreszierender Stoffe gesteigert werden kann. Eine solche Steigerung photochemischer Prozesse durch Zusatz fluoreszierender Lösung erzielten Jodlbauer und v. Tappeiner, wenn auch in geringem Maße, bei arseniger Säure, Benzylalkohol, Salicylaldehyd und Indigo, die zu Arsen-, Benzoe-, Salicylsäure und zu Isatin oxydiert wurden. Ebenso gelang es die Oxydation bei Pyrogallol zu steigern, wobei eine erhöhte Kohlensäurebildung auftritt. Die Vermutung, es müßte sich bei dieser Wirkung der fluoreszierenden Stoffe um Aktivierung des Sauerstoffes handeln, gewann dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die bekanntesten Ozonreaktionen wie Schwärzung metallischen Silbers durch Bildung von Silberoxyd, Bläuung von Guajakharz in Chloralhydratlösung, Bläuung der Tetrabase von Arnold und Mentzel positiv ausfielen. Eine ähnliche Beobachtung von Steigerung der Lichtwirkung durch Zusatz bestimmter Stoffe hatte bereits Simon[5]) gemacht. Er fand, daß aus

[4]) Deutsches Archiv für klinische Medizin 1905, Bd. 82, pag. 531.

[5]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1901, Bd. 34, pag. 2528.

einer sauren Lösung von Jodkalium (Jodwasserstoffsäure) sich viel rascher Jod abscheidet, falls salzsaures Akridin, Chinin etc. vorhanden sind. Darauf, daß alle seine Zusätze fluoreszierende Stoffe waren, legte er aber keinen Wert. Straub[6]) hat später, anschließend an Jodlbauers und v. Tappeiners Untersuchung über die photodynamische Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Zellen, Fermente und Toxine gezeigt, daß auch aus neutraler Jodkaliumlösung sich im Lichte Jod abspaltet und auch hier eine Steigerung der Lichtwirkung durch fluoreszierende Stoffe (Eosin, Chinin) herbeigeführt werden kann. Zur Erklärung dieser Erscheinung entwickelte Straub seine sogenannte „Peroxydtheorie", zu deren Unterstützung er die von Bach und Engler[7]) aufgestellte Theorie der Autoxydationen heranzog. Er nimmt darin eine Aktivierung des Sauerstoffes in der Form an, daß sich molekularer Sauerstoff an den Autoxydator A anlagere, um mit diesem eine peroxydartige Verbindung einzugehen. Diesen Autoxydator stellt der fluoreszierende Stoff dar. Der in Peroxydform aufgenommene Sauerstoff kann nun auf zweierlei Weise auf den neben der fluoreszierenden Substanz in der Lösung vorhandenen Körper B, den Acceptor über-

---

[6]) Münch. med. Wochenschrift 1904, Nr. 25.

[7]) A. Bach, Compte rend. d. l'acad. d. scienc. 1897, pag. 951. — Engler u. Wild, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 30, pag. 1669,

gehen: entweder nach dem Schema $AO_2 + B = AO + BO$, wobei beide Körper eine definitive Oxydation erleiden würden, oder es wird auch der Rest-Sauerstoff auf den Acceptor übertragen; d. h. $AO + B = A + BO$, womit eine Regeneration des Autoxydators eingetreten wäre.

Voraussetzung für diese Theorie ist, daß die fluoreszierenden Stoffe ungesättigt (additionsfähig) sind, was allerdings nicht für alle erwiesen ist. Diese „Peroxydtheorie" ist, wie Jodlbauer und v. Tappeiner[8]) nachgewiesen haben, nicht haltbar. Die beiden Autoren fanden ferner eine Lichtreaktion, bei der nicht nur kein Sauerstoff nötig ist, sondern sogar bei Sauerstoffabwesenheit eine Steigerung der Lichtwirkung eintritt: es war das die Eder'sche Lösung, welche aus einem Gemisch von 2 Vol. einer 4proz. Lösung von Ammoniumaxalat in Wasser und 1 Vol. einer wässerigen Lösung von 5proz. Sublimat besteht. Die Reaktion verläuft hier nach der Formel: $2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2 + Cl_2 + CO_2 + NH_4Cl$. Diese Calomelausscheidung wird durch den Zusatz fluoreszierender Stoffe gesteigert, auch wenn die Reaktion in Wasserstoffatmosphäre vor sich geht.[9]) Schon in der ersten Veröffentlichung über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Zellen wurde auf

---

[8]) Deutsch. Archiv f. klin. Mediz., Bd. 82, pag. 520.

[9]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. 38, Heft 11, pag. 2602.

die Analogie der photodynamischen Erscheinung mit der Sensibilisierung photographischer Platten hingewiesen. Anschließend an die Möglichkeit einer ev. therapeutischen Anwendung äußerte v. Tappeiner, „daß dann solche Stoffe in der Dermatologie eine ähnliche Verwendung finden, wie es in der Photographie empirisch schon seit ca. 10 Jahren der Fall ist.[10]) Da aber eine Reihe nicht fluoreszierender Stoffe für die photographische Platte Sensibilatoren sind, während Zellen nur durch fluoreszierende Stoffe photodynamisch beeinflußt werden, wurde der Begriff Sensibilisierung schlechtweg nicht übernommen, sondern bis zur weiteren Klärung die Bezeichnung „photodynamische Erscheinung" eingeführt. In einer Arbeit über die Beeinflussung des Invertin durch fluoreszierende Stoffe hat sich nun gezeigt, daß der Hergang wenigstens für Fermente — als Sensibilisierung, d. h. Steigerung der Lichtempfindlichkeit aufgefaßt werden darf, da die Wirkung des Lichtes allein wie die des Systems Licht + fluoreszierende Substanz wesensgleich ist. Nur bei Anwesenheit von Sauerstoff kann sichtbares Licht Invertin schädigen. Ebenso kann Eosin nur bei Sauerstoffanwesenheit photodynamisch wirken. Die beiden chemischen Vorgänge, die sich bei der Wirkung des Lichtes allein und bei der des Lichtes + fluoreszierender Substanz abspielen, dürften somit die gleichen

[10]) Münch. med. Wochenschr. 1901, pag. 1.

sein und deshalb der Zusatz der fluoreszierenden Substanz nur eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit — Sensibilisierung — bedeuten.[11])

Wie bereits oben erwähnt, haben Jodlbauer und v. Tappeiner schon früher bezüglich der oxydativen Spaltung des Traubenzuckers untersucht, ob dieselbe photodynamisch zu beeinflussen ist. Ihre Ergebnisse waren damals negativ. Sie verwandten zur Alkalisierung der Lösung Soda; da möglicherweise bei Verwendung stärkerer Alkalien sich doch eine photodynamische Wirkung würde nachweisen lassen, so habe ich auf Anregung Herrn Professor v. Tappeiners unternommen, diese Frage nochmals zu prüfen. Die Versuche wurden ferner auf die noch leichter spaltbare Laevulose ausgedehnt; zur Alkalisierung wurde teils frisch gefälltes, sorgfältig gewaschenes Calciumhydrat, teils Natronlauge verwendet. Der Grad der Zerstörung des Zuckers wurde nach der Abnahme der Drehung des polarisierten Lichtes bestimmt. Bekanntlich lenkt ja Dextrose die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und Laevulose nach links ab. Mit der Zerstörung der Dextrose bezw. Laevulose nimmt die Rechts- und Linksdrehung ab. Zugleich wurde die Menge des absorbierten Sauerstoffes manometrisch bestimmt. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen folgende:[12]) Die in offenen Scha-

[11]) Deutsch. Archiv f. klin. Med., Bd. 85, pag. 386.

[12]) Die Versuchsanordnung ist entnommen: O. Gros, Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. 37, pag. 157.

len hergestellten Lösungen werden möglichst rasch in vorher evacuierte zylindrische Glasröhren gesaugt. Dieselben haben durchschnittlich 7 cm Höhe, einen Durchmesser von 3 cm und einen Inhalt von etwa 95 ccm. An ihrem Ende sind sie kapillar ausgezogen. Ueber diese Kapillare kommt ein dickwandiges, engkalibriges Gummirohr, das mit starken Schraubklemmen abzuschließen ist. Zur manometrischen Messung des absorbierten Sauerstoffes werden die mit 30 ccm Lösung gefüllten Röhren in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur gebracht. Das Wasserbad besteht aus einem rechteckigen, hochwandigen Reservoir, das zu etwa dreiviertel mit Wasser gefüllt ist. Ueber demselben befindet sich ein 10endiges T-Rohr, mit welchem die Gefäße vermittelst der Gummischläuche so verbunden werden, daß die Gefäße sich vollständig im Thermostaten befinden. Sodann wird ein Hahn, welcher das T-Rohr mit einer Wasserstrahlsaugpumpe verbindet, geöffnet und die Gefäße werden evakuiert, bis die Lösungen zu kochen beginnen. Nachdem sie tüchtig durchgeschüttelt sind und somit die Luft fast vollständig entfernt ist, wird die Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe unterbrochen und dafür ein Hahn an dem anderen Ende des T-Rohres, das mit einem Sauerstoffbehälter kommuniziert, geöffnet. Der in einem andern Apparate elektrolytisch entwickelte Sauerstoff strömt jetzt in die Glasröhren. Die Lösungen werden nun durch tüchtiges Schütteln mit dem Sauerstoff

gesättigt, hierauf wird der früher mit der Wasserstrahlpumpe, jetzt mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Hahn geöffnet und durch nochmaliges Schütteln der Lösung deren Uebersättigung mit Sauerstoff aufgehoben. Sodann werden die Glasröhren, nachdem die daran angebrachten Schläuche abgeklemmt sind, abgenommen. Die Lösungen, welche dem Licht nicht ausgesetzt werden sollen, werden in eine doppelte Schicht von Stanniolpapier eingewickelt.

Die Beleuchtung geschieht in der Weise, daß die Lösungen auf eine ständig rotierende Scheibe gebracht werden. Die hierdurch entstehende Bewegung der Flüssigkeit bewirkt, daß einerseits die Lösung stets mit Sauerstoff gesättigt bleibt, andererseits eine möglichst gleichmäßige Belichtung erreicht wird. Als Lichtquelle dient sowohl Sonnenlicht, wie auch Bogenlicht, das nach Passierung einer Cuvette, in der ein starker Wasserstrom kreist, um die Wärmestrahlen nach Möglichkeit auszuschalten, durch eine Linse auf die Scheibe konzentriert wird. Nach genügender Belichtung kommen die Lösungen zurück ins Wasserbad, auf dessen Temperatur (die mit der früheren übereinstimmen muß) sie gebracht werden. Hierauf werden sie an das Manometer angeschlossen. Dasselbe besteht aus einem U-förmig gebogenen, mit Quecksilber bis zu einer gewissen Höhe gefüllten Glasrohr, dessen Bogen durch einen Schlauch mit einem verstellbaren Quecksilberreservoir verbunden

ist. Die beiden Schenkel kommunizieren außerdem noch durch ein gläsernes Verbindungsstück, das in seiner Mitte einen Hahn trägt, durch dessen Oeffnung Druckunterschiede in den beiden Schenkeln ausgeglichen werden können.

I. d-Glukose-Versuch mit geringem Eosinzusatz.

Es werden in offenen Schalen 5 Lösungen hergestellt, von denen je 2 die gleiche Zusammensetzung haben, ferner eine Kontrollösung ohne Dextrose. Letztere ist für die manometrische Messung nötig; es hat nämlich Gros gezeigt, daß bei der Bleichung von Eosin und ähnlichen Anilinfarbstoffen Sauerstoff verbraucht wird. Die Kontrollösung soll somit Aufschluß geben über die Größe der auf die Oxydation des Eosins entfallendenden Sauerstoffmenge. Diese Größe ist dann abzuziehen von dem Werte, der sich für Dextrose + Eosin ergibt. Bei diesem ersten Versuche allerdings ist der Abzug nicht möglich, da die Kontrollösung viel länger — bis zu ihrer völligen Abbleichung — belichtet wurde. Es kam mir hiebei darauf an, den Maximalwert des eventuell auf Eosin zu beziehenden Sauerstoffverbrauchs festzustellen. Die Lösungen setzen sich zusammen aus:

15,0 ccm einer frisch bereiteten 20proz. d-Glukoselösung,
1,2 ccm einer 18proz. NaOH-Lösung,
13,8 ccm Wasser; resp. 0,3 ccm 0,35proz. Eosin (= $^1/_{200}$ normal) 13,5 ccm Wasser.

Die Kontrollösung besteht aus:

1,2 ccm NaOH-Lösung (18%),
0,3 ccm Eosin (0,35%),
28,5 ccm Wasser.

Die Einfüllung in die evakuierten Glasröhren geschah möglichst rasch. Nachdem die Lösungen nach dem oben beschriebenen Verfahren mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden sie 5 Stunden lang dem Lichte einer Bogenlampe ausgesetzt, wobei von den Zuckerlösungen je 1 durch eine Stanniolhülse vor der Lichtwirkung geschützt war. Da es mir aus äußeren Gründen nicht möglich war, direkt an die Belichtung die Analysen anzuschließen, blieben die Versuche noch weitere 19 Stunden im dunklen stehen. Die nach dieser Zeit angestellte manometrische Messung ergab folgendes:

Die Quecksilbersäule stieg in dem an die Versuchsröhre angeschlossenen Schenkel bei einer Temperatur der Lösung von 19° C. (dieselbe wie bei der Sauerstoffeinfüllung) bei Lösung:

Dextrose	ohne	Eosin	belichtet	um	16,9 cm
„	„	„	dunkel	„	17,7 „
„	mit	„	belichtet	„	17,2 „
„	„	„	dunkel	„	16,3 „
Kontrolle				„	4,8 „

Daraus ergibt sich, daß dieser geringe Eosinzusatz ohne jeden Einfluß auf den Sauerstoffverbrauch bleibt, also auch von einer Beförderung des Zuckerabbaues nicht die Rede

sein kann. Durch die Bestimmung des Drehungsvermögen der Zuckerlösungen wird dieses Ergebnis bestätigt. Es betrug die R-Drehung der

Dextroselösung ohne Eosin belichtet + 2°43′
„ „ „ dunkel + 2°40′
„ mit „ belichtet + 2°38′
„ „ „ dunkel + 2°37′

Die geringen Differenzen bewegen sich innerhalb der Fehlergrenze.

Die anfängliche Drehung gleich nach dem Alkalizusatz war + 4°50′.

II. d-Fructose-Versuch mit geringem Eosinzusatz.

Nachdem sich also eine Wirkung des Eosins auf die oxydative Spaltung der Dextrose nicht erweisen ließ, wurde versucht, ob sich nicht eine solche auf die noch leichter spaltbare Laevulose erzielen ließe. Die Lösungen blieben die gleichen, ausgenommen daß statt d-Glukose d-Fructose (aus Inulin) verwendet wurde. Es ergab sich ein Anstieg der Quecksilbersäule für Lösung:

Laevulose ohne Eosin belichtet von 36,5 cm
„ „ „ dunkel „ 38,4 „
„ mit „ belichtet „ 37,8 „
„ „ „ dunkel „ 37,7 „

Auch hier läßt sich ein Einfluß der Belichtung oder des Eosinzusatzes nicht erkennen. Die leichtere Spaltbarkeit der Laevulose

kommt in den relativ hohen Werten des verbrauchten Sauerstoffs zum Ausdruck. Die polarimetrische Messung der Lösungen deckt sich mit diesem Resultate. L-Drehung der Lösung:

Laevulose	ohne Eosin	belichtet	— 3°40′
„	„	dunkel	— 3°42′
„	mit „	belichtet	— 3°45′
„	„	dunkel	— 3°42′
Die anfängliche Drehung war			— 6°10′

III. d-Glukose-Versuch mit höherem Eosinzusatz.

Die Ursache der Wirkungslosigkeit des Eosins lag möglicherweise in der zu geringen Konzentration desselben, zumal da sich zeigte, daß da, wo Dextrose oder Laevulose zugegen, die Bleichung des Eosins im Lichte viel rascher erfolgte als in Versuchen ohne diese Stoffe. Schon nach 1 Stunde Belichtung waren diese Unterschiede deutlich sichtbar. Es wurde deshalb die Menge des zugesetzten Eosins verdoppelt. Zur Verwendung kamen wiederum 4 Zuckerlösungen, davon 2 mit Eosinzusatz; außerdem eine Kontrollösung mit Eosin und Natronlauge allein. Zusammensetzung der Lösungen:

15,0 ccm 20 proz. d-Glukoselösung,
1,2 ccm 18 proz. NaOH-Lösung,
13,8 ccm Wasser bzw. 0,6 ccm Eosin (0,35%)
13,2 ccm Wasser.

Je eine Lösung kam in eine Stanniol-Umhüllung. Die Belichtung dauerte 5 Stunden, weitere 19 Stunden blieben die Versuche ruhig im Dunkeln stehen. Bei einer Temperatur von 20° C. ergab die manometrische Prüfung bei

				Differenz
Dextrose	ohne	Eosin	belichtet	20,1 cm
„	„	„	dunkel	16,1 „
„	mit	„	belichtet	18,5 „
„	„	„	dunkel	16,6 „

Am Polarisationsapparate zeigten sich nachstehende R-Drehungen:

Dextrose	ohne	Eosin	belichtet	2°30′
„	„	„	dunkel	2°38′
„	mit	„	belichtet	2°34′
„	„	„	dunkel	2°34′

Demnach bewirkt auch vermehrter Eosinzusatz sicher keine Steigerung der Dextrosespaltung.

IV. d-Fructose-Versuch mit höherem Eosinzusatz.

Die Zusammensetzung und die Belichtungsdauer der Lösungen war die gleiche wie im Versuch III. Nur trat an Stelle der d-Glukose d-Fructose. Das Ergebnis unterschied sich in nichts von dem bei d-Glukose, wie folgende Zahlen beweisen:

Laevulose ohne Eosin belichtet	36,1 cm Hg-Anstieg — 3°20′ Drehung
Laevulose ohne Eosin dunkel	37,2 cm Hg-Anstieg — 3°20′ Drehung

Laevulose mit Eosin belichtet	36,6 cm Hg-Anstieg — 3°28′ Drehung
Laevulose mit Eosin dunkel	36,3 cm Hg-Anstieg — 3°18′ Drehung

Es wurde nunmehr der Versuch gemacht, ob nicht durch Zusatz einer anderen fluoreszierenden Substanz eine Beeinflussung des Oxydationsprozesses zustande käme. Hiezu wurde in erster Linie die schon in großer Verdünnung stark photodynamisch wirkende Rose bengale (Tetrachlortetrajodfluoreszëin-Natrium) benützt.

V. d-Glukose-Versuch mit Rose bengale-Zusatz.

Die Lösungen setzten sich folgendermaßen zusammen:

15,0 ccm frischbereiteter 20 proz d-Glukoselösung,
0,6 ccm NaOH-Lösung (18%),
14,4 ccm Wasser resp. 0,3 ccm Rose bengale 2,545%) 14,1 ccm Wasser.

Je eine von diesen Lösungen wurde mit Stanniol umwickelt.

Kontrollösung:
0,6 ccm NaOH-Lösung (18%),
0,3 ccm Rose bengale-Lösung (2,545%),
29,1 ccm Wasser.

Belichtet wurde hiebei 18 Stunden lang. Nach 24 Stunden ergab die manometrische Prüfung (bei Temperatur von 16,75° C.) bei:

Dextrose	ohne	Rose bengale		belichtet	11,5 cm
„	„	„		dunkel	11,7 „
„	mit	„		belichtet	28,7 „
„	„	„		dunkel	10,2 „
Kontrolle					21,3 „

Hier fällt der hohe Wert der belichteten Dextrose-Rose bengale-Lösung auf. Wie aber bereits anfangs auseinandergesetzt wurde, ist derselbe zum Teil verursacht vom Sauerstoffverbrauch der Rose bengale. Zieht man den Wert der Kontrollösung ab, so bleibt ein Wert, der niedriger liegt als sämtliche drei anderen, nämlich 7,4. Es ist somit gerade das Gegenteil eingetreten von dem, was ich vermutete: Rose bengale hat die Oxydation der Dextrose im Lichte vermindert. Der Grund hiefür dürfte vielleicht folgender sein: Durch den starken Sauerstoffverbrauch bei der Bleichung von Rose bengale ist der Sauerstoffdruck so weit gesunken, daß der Abbau der Dextrose gehemmt wurde. Daß kein Fehler der Beobachtung vorliegt, ersieht man daraus, daß die Ergebnisse der Polarisation mit den manometrischen Befunden übereinstimmen. Die Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes beträgt bei:

Dextrose	ohne	Rose bengale		belichtet	+ 2°45′
„	„	„		dunkel	+ 2°46′
„	mit	„		belichtet	+ 3°25′
„	„	„		dunkel	+ 2°45′

Auch hier zeigt sich die geringste Abnahme der Drehung im Versuche: Dextrose + Rose bengale belichtet.

Die weiteren Untersuchungen erstrecken sich auf den Zusatz anderer fluoreszierender Stoffe.

VI. Versuche mit Rose bengale (höhere Konzentration), dichloranthracendisulfonsaurem Natrium und 2.7 anthrachinondisulfonsaurem Natrium.

Die obigen 3 Stoffe sind in einer Menge zugesetzt, daß ihre Konzentration = $^1/_{2000}$ mol*) ist. Darnach werden folgende Lösungen hergestellt:

15,0 ccm Dextroselösung (20%),
0,6 ccm NaOH-Lösung (18%),
14,4 ccm Wasser bezw. 0,6 ccm Rose bengale (2,545%) 13,8 ccm Wasser.

An Stelle der Rose bengale kamen in je 2 weiteren Versuchen Lösungen von

1,125% dichloranthracendisulfons. Natrium u.
1,250% 2.7 anthrachinondisulfons. Natrium.

Von diesen Doppellösungen wurde wiederum je 1 in eine Stanniolhülse gesteckt. Außerdem wurden mit den genannten fluoreszierenden Substanzen noch 3 Kontrollösungen hergestellt, die keinen Zucker enthielten. Die Belichtung, die teilweise mit direktem Sonnenlichte erfolgte (Wintersonne bei Temperatur von — 3° C.), währte an 3 aufeinander-

*) Mol.-Gew. der Rose bengale 1018
„ „ des 2.7 Anthrachinon disulfons. Natr. 502
„ „ „ Dichloranthracen disulfons. Natr. 451.

folgenden Tagen je 5 Stunden. Am 3. Tage wurde die Analyse vorgenommen, die am Manometer und am Polarisationsapparate folgende Werte ergab:

Dextroselösung ohne Zusatz belichtet	17,2 cm Hg-Anstieg + 2°10′ Drehung
Dextroselösung ohne Zusatz dunkel	17,1 cm Hg-Anstieg + 2°12′ Drehung
Dextroselösung mit Rose bengale belichtet	29,3 cm Hg-Anstieg + 2°45′ Drehung
Dextroselösung mit Rose bengale dunkel	22,4 cm Hg-Anstieg + 1°50′ Drehung
Dextroselsg. mit dichloranthracendisulfons. N. belichtet	38,0 cm Hg-Anstieg + 3°45′ Drehung
Dextroselsg. mit dichloranthracendisulfons. N. dunkel	28,0 cm Hg-Anstieg + 2°55′ Drehung
Dextroselsg. m. 2.7 anthrachinondisulfons. Natrium belichtet	41.7 cm Hg-Anst. + 4°40′ Drehung
Dextroselsg. m. 2.7 anthrachinondisulfons. Natrium dunkel	34.0 cm Hg-Anst. + 4°25′ Drehung

Kontrollösung mit Rose bengale	4,7 cm
Kontrollösung mit dichloranthracendisulfonsaurem Natrium	4,4 „
Kontrollösung mit 2.7 anthrachinondisulfonsaurem Natrium	4,9 „

Aus den Ergebnissen der polarimetrischen Messung ersieht man wiederum, daß die fluoreszierenden Stoffe die Oxydation der Glukose nicht zu steigern vermögen. Der Mehrverbrauch des Sauerstoffes in den Versuchen mit fluoreszierenden Substanzen ist auf Rechnung der letzteren zu setzen. Wenn auch die Kontrollösungen verhältnismäßig geringe Werte zeigen, darf doch der Umstand nicht aus den Augen gelassen werden, daß diese fluoreszierenden Stoffe durch den Zuckerzusatz eine raschere Oxydation erleiden als ohne denselben. Bei Rose bengale war dieses Verhalten schon nach kurzer Belichtungszeit an der Abnahme der Farbenintensität zu sehen; bei dichloranthracendisulfonsaurem Natrium an der Abnahme der Fluoreszenz.

Endlich versuchte ich noch, ob sich nicht durch Verwendung von Calciumhydroxyd an Stelle des freien Alkalis eine Beeinflussung der d-Glukosespaltung ergeben werde. Das Calciumhydroxyd, das frisch gefällt und sorgfältig gewaschen war, wurde in einer Menge von 0,5 g den im übrigen völlig den früheren gleichenden Lösungen mit Eosinzusatz zugefügt. Es ergab sich eine R-Drehung bei:

Dextrose	ohne	Eosin	belichtet	von	+ 3°10′
„	„	„	dunkel	„	+ 3°25′
„	mit	„	belichtet	„	+ 3°26′
„	„	„	dunkel	„	+ 3°20′

Die Prüfung war nach 24 Stunden vorgenommen worden, die Belichtungsdauer betrug

ca. 12 Stunden. Auch dieses Ergebnis ist also, wie die früheren, völlig negativ.

Meine Hoffnung, durch die eben beschriebenen Untersuchungen eine Steigerung der oxydativen Spaltung von Glukosen in alkalischer Lösung bei Zusatz fluoreszierender Substanzen nachweisen zu können, hat sich somit in keiner Weise erfüllt. Wohl aber findet das negative Resultat, das Jodlbauer und v. Tappeiner wie erwähnt schon früher bei einem in der gleichen Richtung unternommenen Versuche erhalten haben, eine Bestätigung. Freilich hätte man nach früheren Versuchen erwarten sollen, daß auch auf die Glukosen der Zusatz fluoreszierender Stoffe eine ähnliche Wirkung ausübe wie auf Fermente, Toxine, auf arsenige Säure, Pyrogallol und andere Körper, bei denen eine erhebliche Steigerung der Oxydation stattfindet. Statt dessen ist gerade das Gegenteil der Fall: Die fluoreszierenden Stoffe hemmen die oxydative Spaltung von Glukosen in alkalischer Lösung. Der Grund hiefür dürfte, wie schon oben angeführt, in der eigenen Oxydation der fluoreszierenden Stoffe und der hiedurch bedingten Druckerniedrigung des in der Röhre vorhandenen Sauerstoffes zu suchen sein.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Götz, geboren zu Pirmasens in der Rheinpfalz am 31. August 1882, besuchte die Lateinschule resp. die Gymnasien zu Dinkelsbühl, Pirmasens und München, an dessen Max-Gymnasium ich das Reifezeugnis erlangte. Hierauf bezog ich die Münchener Ludwig-Maximilians-Universität, an der ich sowohl die ärztliche Vorprüfung wie auch die ärztliche Approbationsprüfung ablegte.